

Laminatglas mit Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer

Die Erfindung betrifft Laminatglas mit mindestens einer Schicht aus anorganischem oder organischem Glas und mindestens einer
5 Schicht aus Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer und dessen Herstellung.

Laminatglas, auch Verbundglas genannt, ist seit langer Zeit im Einsatz. Es ist sandwichartig aufgebaut und besteht aus
10 mindestens einer Glastafel und einer darauf befindlichen polymeren Schicht. Das Laminatglas hat gegenüber normalem Glas verschiedene Vorteile. Bei einem Bruch durch Gewalteinwirkung bindet die polymere Schicht die Splitter, so dass die Verletzungsgefahr wesentlich geringer ist als bei normalem Glas.
15 Der Vorteil gegenüber Einscheibensicherheitsglas liegt darin, dass die Laminatglasscheibe nach einem Bruch auch weiterhin durchsichtig ist. Laminatglas erschwert auch das Durchdringen der Scheibenkonstruktion durch Gewalteinwirkung, wie Einbruch mit Werkzeugen, Projektilen, oder bei Wirbelstürmen
20 umherfliegende Gegenstände wie z.B. größere Holzsplitter. Außerdem kann durch den schichtweisen Aufbau eine zusätzliche Schall- und Wärmedämmung erreicht werden. Der Einsatzbereich der Verbundgläser umfasst den Automobil- und Fahrzeugbau, den Flugzeugbau sowie die Bauindustrie.

25 Die polymeren Zwischenschichten müssen eine Kombination von Eigenschaften aufweisen wie zum Beispiel geringe oder keine Trübung, hohe Festigkeit, sehr gute UV-Stabilität, sehr gute Haftung auf Glas und geringe Feuchtigkeitsaufnahme bei sehr
30 guter Feuchtigkeitsbeständigkeit.

Am häufigsten wird als polymere Zwischenschicht weichgemachtes Polyvinylbutyral (PVB) in Folienform verwendet. Diese Technologie wird seit über 70 Jahren erfolgreich eingesetzt und
35 wurde ständig weiterentwickelt und verfeinert, sowohl hinsichtlich der Polymerfolien als auch hinsichtlich der Verarbeitungstechnologien.

Das Polyvinylbutyral, bestehend aus dem eigentlichen PVB-Harz selbst mit einem relativ hohen Gehalt an freien OH-Gruppen und einem Weichmacher, wird in der Regel als 0,76 mm dicke Folie eingesetzt, die durch Erhitzen und Verpressen im Vakuum mit den
5 Glasscheiben in Verbindung gebracht wird. Das PVB reagiert sehr sensibel auf Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsveränderungen. Um das Verkleben der PVB-Folien untereinander zu verhindern, müssen z.B. die Folienrollen vor dem Gebrauch bei niedrigen Temperaturen gelagert werden. Diese Feuchtigkeitsempfindlichkeit
10 kann zu einer verstärkten Trübung der Polymerfilme und schließlich auch zu Blasenbildung in den Laminatgläser führen. Insbesondere tritt dieser Effekt an den Rändern der Laminatgläser auf. Während der Herstellung der Laminatgläser lassen sich diese Effekte zwar durch entsprechende
15 Klimatisierung und Konditionierung der PVB-Folien vermeiden, allerdings kann beim Einsatz der Laminatgläser im Laufe der Zeit dieser Effekt trotzdem z.B. durch an den Kanten eintretende Feuchtigkeit hervorgerufen werden. Dieses Phänomen der Delamination durch Eindringen von Feuchtigkeit und Chemikalien
20 ist schon vor der Einführung von PVB als polymere Zwischenschicht festgestellt worden, und es wurde versucht, das Problem durch eine verbesserte Konstruktion zu beseitigen. Oft wird auch nur durch das Aufbringen von Beschichtungen an den Randzonen das Problem zumindest optisch beseitigt. Damit wird
25 zwar eine ästhetische Beeinträchtigung vermieden, das eigentliche Problem der Delamination aber nicht beseitigt. Ein weiterer Nachteil der PVB-Folien ist deren Gehalt an Weichmacher. Dieser Weichmacher kann im Laufe der Zeit herauswandern, was zur Veränderung der mechanischen
30 Eigenschaften der PVB-Folie führen kann, d.h. die Folie wird spröde und brüchig. Das Laminatglas verliert an diesen Stellen seine Sicherheitswirkung. Außerdem kann das Auswandern von Weichmacher ebenfalls zu Delaminationerscheinungen, beginnend an den Kanten der Laminatgläser, führen.

35 Die Kanten der mit PVB-Folien hergestellten Laminatgläser sind außerdem empfindlich auf Chemikalien, die zum Beispiel aus Dichtmassen auswandern können. Dichtmassen werden aber häufig

benötigt, um das Laminatglas mit einer Rahmenkonstruktion dauerhaft zu verbinden. Es kann wiederum zu Delamination kommen.

Ein sehr gravierender Nachteil der Laminatgläser aus PVB-Folien resultiert aus der relativ hohen Glasübergangstemperatur T_g des PVB, die im Falle der weichmacherhaltigen Typen bei ca. 16°C liegt. Bei Temperaturen deutlich unterhalb oder deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur kann das Laminatglas seine guten Sicherheitseigenschaften verlieren.

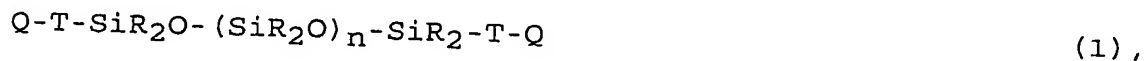
Alternative Vorschläge für die polymere Zwischenschicht, nämlich Polyurethane, Polyharnstoffe, Epoxide, Polyester, (Meth)-Acrylate, Silicone, Siliconharzpolymere, MS-Polymere (modified silicone polymeres, Hotmelt-Klebstoffe, Beschichtungen und Dichtungsmassen, Plastisole, Polyethylen, und Polyvinylacetat sind beispielsweise in WO 99/62707 beschrieben.

In DE 1596960 sind Sicherheitsverbundglasgegenstände beschrieben, bei denen die Zwischenschicht aus einem siliciumhaltigen Polyurethan besteht. Diese siliciumhaltigen Polyurethane enthalten Umsetzungsprodukte aus Polyolen mit Siliconverbindungen, die Silanol- oder Alkoxysilangruppen enthalten. Dabei bilden sich Verbindungen, die Si-O-C-Verknüpfungen enthalten, welche bekanntermaßen nicht hydrolysestabil sind. Im Laufe des Gebrauchs würden deshalb Laminatgläser mit solchen Polymeren von den Rändern her ihre Eigenschaften einbüßen, da eine allmähliche Zerstörung der Polymere eintritt. Die Funktion des Laminatglases ist damit in diesen Zonen nicht mehr gegeben. Die Polyurethane von DE 1596960 können auch siliciumhaltige Verbindungen mit Si-CH₂-OH-Gruppen enthalten. Solche Verbindungen sind allerdings nur sehr schwer zugänglich und somit teuer in der Herstellung. Des weiteren wird ausgeführt, dass Aminogruppen über Aminoalkohole eingeführt werden können, welche allerdings zu Produkten führt, die ebenfalls nicht hydrolysestabil sind und außerdem noch zum Verfärben neigen.

In US 6156417 werden Polyurethane beschrieben, die auch durch Siloxane modifiziert werden können. Neben einer bloßen Zumischung von Siloxanen wird beschrieben, dass die Produkte durch Umsetzung von Siloxanolen mit Isocyanaten erhalten werden können, wodurch Silylurethane entstehen, die ebenfalls nicht hydrolysestabil sind.

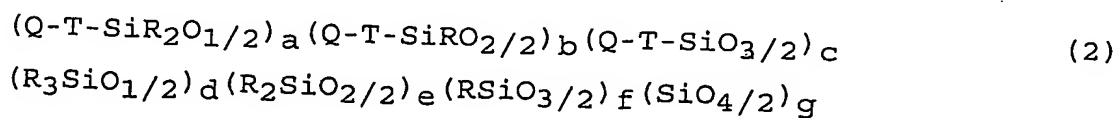
Darüber hinaus sind die mechanischen Festigkeiten, die sich mit siloxanhaltigen Polyurethanen erreichen lassen, für den Einsatzzweck im Laminatglas nicht ausreichend. Daran ändert sich auch nichts, wenn man die funktionellen Gruppen über Si-C-Bindungen an das Silicongerüst bindet.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Laminatglas, welches umfasst
- (A) mindestens eine Schicht aus anorganischem oder organischem Glas und
 - (B) mindestens eine Schicht aus einem Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer, das erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von
- a1) linearen Polysiloxanen der allgemeinen Formel (1)



und

- a2) verzweigten Polysiloxanen der allgemeinen Formel (2)



wobei

Q NH-R¹ oder OH,

T einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen NR⁶ oder O ersetzt sein können und

R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder -CN substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ,

R¹ Wasserstoff oder einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder -CN substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

R⁶ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor oder -CN substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

n den Wert 0 oder ganzzahlige Werte von 1 bis 1000 und a, b, c, d, e, f und g den Wert 0 oder ganzzahlige Werte bedeuten,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus b+c+f+g mindestens 1 beträgt, dass die Summe aus a+b+c mindestens 2 beträgt und für Q

das Verhältnis der Bedeutungen NH-R¹ : OH so gewählt wird, dass das Verhältnis der Harnstoffgruppen und Urethangruppen im Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) mindestens 4 : 1 beträgt, mit

b) polyfunktionellen Isocyanaten.

Die Polysiloxan-Harnstoff-Copolymeren (B), die durch Umsetzung von Mischungen aus linearen aminofunktionellen Polysiloxanen (a1) und verzweigten aminofunktionellen Polysiloxanen (a2) mit polyfunktionellen Isocyanaten (b) mit mindestens zwei NCO-Gruppen erhältlich sind, erreichen dann entsprechende Festigkeiten, wie sie durch die PVB-Folien erreicht werden, wenn das Verhältnis von Harnstoffgruppen zu Urethangruppen mindesten 4:1 beträgt.

Durch die Kombination der linearen aminofunktionellen Polysiloxane (a1) und verzweigten aminofunktionellen Polysiloxane (a2) mit den polyfunktionellen Isocyanaten (b) lassen sich alle erwünschten Eigenschaften kombinieren wie hohe Festigkeit der Polymere (B) bei ausreichender Elastizität und niedriger Glasübergangstemperatur T_g, wobei sich die Eigenschaften über einen weiten Temperaturbereich nur wenig

ändern. Die so hergestellten Polymere (B) neigen außerdem nicht zu Verfärbungen.

Vorzugsweise bedeutet T einen zweiwertigen geradkettigen oder
5 verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-Rest, der vorzugsweise geradkettig ist. Vorzugsweise weist T Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere bedeutet T Methylen oder Propylen.

10 Die Kohlenwasserstoffreste R, R¹ können linear, verzweigt oder cyclisch aliphatisch, aromatisch oder gemischt aliphatisch-aromatisch sein. Vorzugsweise bedeuten R und R¹ einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und den Phenylrest, insbesondere sind sie nicht substituiert. Besonders
15 bevorzugte Reste R und R¹ sind Methyl, Ethyl, Vinyl und Phenyl, insbesondere Methyl.

Vorzugsweise bedeutet R⁶ ein Wasserstoffatom oder einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylrest.

20

Vorzugsweise bedeutet n Werte von 10 bis 200, besonders bevorzugt sind Werte von 10 bis 50.

Das lineare Polysiloxan (a1) der allgemeinen Formel (1) ist im
25 wesentlichen linear. Das bedeutet, dass T-Einheiten (RSiO_{3/2}) nicht völlig ausgeschlossen sind, aber nur im Rahmen der durch die Technologie bedingten Verunreinigungen vorhanden sein sollen. Auf 1000 D- Einheiten (SiR₂O) kommen vorzugsweise höchstens 5 T-Einheiten, insbesondere höchstens 1 T-Einheit.

30

Im verzweigten Polysiloxan (a2) der allgemeinen Formel (2) beträgt die Summe aus a+b+c vorzugsweise 3 bis 40 insbesondere 3 bis 10 und die Summe aus d+e+f+g vorzugsweise 0 bis 160, insbesondere 0 bis 40.

35

Im verzweigten Polysiloxan (a2) beträgt die Summe aus $a+b+c+d+e+f+g$ vorzugsweise Werte von 3 bis 200, besonders bevorzugt sind Werte von 3 bis 50.

5

Bevorzugt sind aminofunktionelle Polysiloxanen (a2), bei denen $b=c=e=f=0$ (QMM^A-Harz) oder $a=c=f=g=0$ (Aminöl mit seitenständigen Aminogruppen).

10

Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von linearen aminofunktionellen Polysiloxanen (a1) zu verzweigten aminofunktionellen Polysiloxanen (a2) 50 : 50 bis 95 : 5, insbesondere 65 : 35 bis 90 : 10.

15

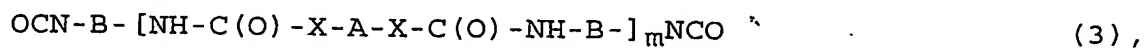
Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Harnstoffgruppen und Urethangruppen im Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) mindestens 10 : 1, besonders bevorzugt 50 : 1, insbesondere sind nur Harnstoffgruppen vorhanden.

20

Die polyfunktionellen Isocyanate (b) weisen mindestens 2 und vorzugsweise höchstens 4 Isocyanatgruppen auf. Bevorzugt sind organische Diisocyanate und Präpolymere, insbesondere lineare Präpolymere mit jeweils 2 Isocyanatgruppen und deren Mischungen.

25

Bevorzugt sind Diisocyanate bzw. Präpolymere der allgemeinen Formel (3)



30 in der

A einen zweiwertigen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder -CN substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5000 Kohlenstoffatomen, der durch Gruppen unterbrochen sein kann, die ausgewählt werden aus -O- und -O-CO-O-,

B einen zweiwertigen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder -
CN substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100
Kohlenstoffatomen,

X N-R¹ oder O und

5 m den Wert 0 oder 1 bis 10 bedeuten,
mit der Maßgabe, dass wenn m>0, für X das Verhältnis der
Bedeutungen N-R¹ : O so gewählt wird, dass das Verhältnis der
Harnstoffgruppen und Urethangruppen im Polysiloxan-Harnstoff-
Copolymer (B) mindestens 4:1 beträgt.

10

Besonders bevorzugt ist m = 0.

Bevorzugte polyfunktionelle Isocyanate sind Diisocyanate wie zum
Beispiel 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat)MDI, 2,4- und 2,6-
15 Toluoldiisocyanat TDI, Hexamethylendiisocyanat HMDI und
Isophorondiisocyanat IPDI. Besonders bevorzugt sind aliphatische
Isocyanate.

Die Präpolymere werden hergestellt, indem die oben erwähnten
20 Isocyanate mit einem Unterschluß an Polyolen umgesetzt werden.
Bevorzugte Polyetherkomponenten für die Präpolymere sind
Polyethylenglycole, Polypropylenglycole,
Polyethylenpropylenglycole und Polyesterpolyole.

25 Zur Verbesserung der Haftung können dem Polysiloxan-Harnstoff-
Copolymeren (B) haftvermittelnde Silane zugegeben werden.
Beispiele für Haftvermittler sind Silane mit hydrolysierbaren
Gruppen und SiC-gebundenen Vinyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-,
Isocyanato-, Epoxy-, Säureanhydrid-, Säure-, Ester- oder
30 Ethergruppen sowie deren Teil- und Mischhydrolysate.

Beispiele für Haftvermittler sind 3-
Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxy-
silan, 3-Isocyanatopropyldimethoxymethylsilan, 3-Isocyanatopro-
35 pyldiethoxymethylsilan, 3-Isocyanatopropylmethoxydimethylsilan,
3-Isocyanatopropylethoxydimethylsilan, Isocyanatomethyltrimeth-

oxysilan, Isocyanatomethyltriethoxysilan, Isocyanatomethyldi-methoxymethylsilan, Isocyanatomethyldiethoxymethylsilan, Isocyanatomethylmethoxydimethylsilan und Isocyanatomethylethoxydimethylsilan 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-(2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan, 3-(2-Aminoethyl)aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan, Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Glycidoxypropyltriethoxysilan.

Silane mit Vinylgruppen und Silane mit Epoxygruppen, die als hydrolysierbare Reste Ethoxy- oder Acetoxygruppen enthalten, sind bevorzugt. Glycidoxypropyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyltriacetoxysilan, bzw. deren Teil- und Mischhydrolysate sind besonders bevorzugt.

Die Haftvermittler werden in Mengen von 0,01% bis 5%, bevorzugt 0,1% bis 2%, besonders bevorzugt zwischen 0,4% und 0,7%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse an Copolymer (B) zugegeben.

Die haftvermittelnden Silane, bzw. deren Lösungen und Hydrolyse-Kondensationsprodukte, können auch auf die Oberfläche der aus den Polysiloxan-Harnstoff-Copolymeren (B) hergestellten Folien aufgebracht werden.

In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung des Laminatglases wird das Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) in einem ersten Schritt durch Umsetzung einer Mischung von linearen Polysiloxanen (a1) und verzweigten Polysiloxanen (a2) und Polyisocyanaten (b) hergestellt und das Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) in einem zweiten Schritt auf mindestens eine Schicht aus anorganischem oder organischem Glas (A) aufgebracht.

Die Herstellung des Polysiloxan-Harnstoff-Copolymeren (B) kann entweder in einem geeigneten Lösungsmittel oder auch ohne Lösungsmittel erfolgen. Haftvermittelnde Silane können im ersten Schritt vor oder während der Umsetzung zugesetzt werden.

Die Polysiloxan-Copolymere (B) haben thermoplastische und elastische Eigenschaften, d.h. unterhalb der Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur sind sie gummielastisch, oberhalb dieser Temperatur viskose Flüssigkeiten.

5

Die Umsetzung der verschiedenen Komponenten kann entweder in einem geeigneten Lösungsmittel oder auch ohne Lösungsmittel in einem Extruder erfolgen. Bevorzugt ist die Umsetzung in einem Extruder, wobei die einzelnen Komponenten nacheinander in geeigneter Reihenfolge zugegeben werden, gegebenenfalls jeweils nach einer vom Fachmann zu bestimmenden Verweilzeit. Am Ende des Extruders kann das fertige Produkt zum Beispiel als Granulat abgenommen werden, oder auch gleich als Folie mit der gewünschten Dicke. Letzteres ist besonders bevorzugt.

15

Das Laminatglas ist sandwichartig aufgebaut und besteht aus mindestens einer Glasschicht (A) und einer darauf befindlichen Schicht aus Polysiloxan-Copolymer (B), in der Regel aber aus mindestens zwei Glasschichten (A) und einer Zwischenschicht (B), die die Glasschichten (A) miteinander verbindet. Die Glasschichten (A) können entweder aus anorganischen Gläsern, wie zum Beispiel Floatglas und/oder aus organischen Gläsern, wie Polycarbonat- (PC) oder Polymethylmethacrylatglas (PMMA) bestehen. Auf eine Glasschicht (A) folgt stets eine Schicht aus Polysiloxan-Copolymer (B). Die Schicht aus Polysiloxan-Copolymer (B) kann aus einem einheitlichen Material bestehen, oder auch selbst mehrschichtig aus verschiedenen Schichten aus Polysiloxan-Copolymer (B) aufgebaut sein.

25

Der Verbund zwischen Glas (A) und Polysiloxan-Copolymer (B) kann in verschiedener Art und Weise erhalten werden.

Eine einfache Art ist zum Beispiel der Schicht aus Polysiloxan-Copolymer (B) als Folie. Diese Folie wird zwischen die beiden Glasplatten (A) gelegt und durch Erhitzen bis mindestens zu einer Temperatur, bei der diese Folie zu erweichen beginnt und bei gleichzeitigem Pressen der Verbund hergestellt.

35

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung des Laminatglases besteht darin, dass auf eine der Glasscheiben (A) verflüssigtes

Polysiloxan-Copolymer (B) durch beispielsweise Rakel, Walzen oder auch Siebdruck aufgebracht wird. Das Laminatglas wird dann schließlich erhalten, indem die zweite Glasplatte (A) auf die Schicht aus Polysiloxan-Copolymer (B) gelegt wird und wiederum
5 durch Temperaturerhöhung und Pressen der Verbund erhalten wird. Auch hierbei kann eine Vorbehandlung der Glasscheiben (A), wie bereits beschrieben, erfolgen.

Eine dritte Möglichkeit besteht darin, dass die beiden gegebenenfalls wiederum mit Haftvermittler behandelten
10 Glastafeln (A) durch geeignete Abstandshalter so zusammengesetzt werden, dass ein Spalt von definierter Breite erhalten wird. In diesen Spalt wird nun verflüssigtes Polysiloxan-Copolymer (B) aus einem geeigneten beheizten Vorratsgefäß durch eine Dosiereinrichtung eingebracht, wobei die Kanten der Glastafeln
15 so verschlossen sind, dass die Polymerschmelze nicht an unerwünschten Stellen austritt und nur die zwischen den Glastafeln befindliche Luft entweichen kann.

Zur Herstellung des Laminatglases wird das Polysiloxan-
20 Harnstoff-Copolymer (B) bevorzugt als Folie eingesetzt.

Vorzugsweise werden haftvermittelnde Silane nach dem ersten Schritt auf das Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) oder das anorganische oder organische Glas (A) oder sowohl auf das
25 Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) und das anorganische oder organische Glas (A) aufgebracht.

Das Aufbringen der haftvermittelnde Silane kann in bekannter Art und Weise vor dem Herstellen des Verbundes auf die Folie und/oder die Gläser erfolgen. Es kann eine Lösung von
30 Haftvermittlern in einem geeigneten Lösungsmittel eingesetzt werden. Für dieses Verfahren hat sich der Begriff Primern eingebürgert.

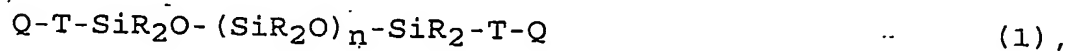
Patentansprüche :

1. Laminatglas, welches umfasst

(A) mindestens eine Schicht aus anorganischem oder
organischem Glas und

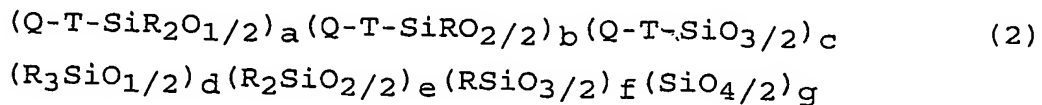
(B) mindestens eine Schicht aus einem Polysiloxan-Harnstoff-
Copolymer, das erhältlich ist durch Umsetzung einer
Mischung von

a1) linearen Polysiloxanen der allgemeinen Formel (1)



und

a2) verzweigten Polysiloxanen der allgemeinen Formel (2)



wobei

Q NH-R¹ oder OH,

T einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20
Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte
Methylenheiten durch Gruppen NR⁶ oder O ersetzt sein
können und

R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder -CN
substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20
Kohlenstoffatomen ,

R¹ Wasserstoff oder einen einwertigen, gegebenenfalls durch
Fluor, Chlor oder -CN substituierten Kohlenwasserstoffrest
mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

R⁶ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls
durch Fluor oder Chlor oder -CN substituierten
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

n den Wert 0 oder ganzzahlige Werte von 1 bis 1000 und

a, b, c, d, e, f und g den Wert 0 oder ganzzahlige Werte bedeuten,
mit der Maßgabe, dass die Summe aus $b+c+f+g$ mindestens 1 beträgt, dass die Summe aus $a+b+c$ mindestens 2 beträgt und
5 für Q das Verhältnis der Bedeutungen $\text{NH-R}^1 : \text{OH}$ so gewählt wird, dass das Verhältnis der Harnstoffgruppen und Urethangruppen im Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) mindestens 4 : 1 beträgt, mit
b) polyfunktionellen Isocyanaten.

- 10 2. Laminatglas nach Anspruch 1, bei dem T Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
3. Laminatglas nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R einen
15 einwertigen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenylrest bedeutet.
4. Laminatglas nach Anspruch 1 bis 3, bei dem das Polysiloxan-Harnstoff-Copolymere (B) haftvermittelnde Silane enthält.
20
5. Verfahren zur Herstellung des Laminatglases gemäß Anspruch 1 bis 4, bei dem das Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) in einem ersten Schritt durch Umsetzung einer Mischung von
25 linearen Polysiloxanen (a1) und verzweigten Polysiloxanen (a2) und Polyisocyanaten (b) hergestellt wird und das Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) in einem zweiten Schritt auf mindestens eine Schicht aus anorganischem oder organischem Glas (A) aufgebracht wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem haftvermittelnde Silane im ersten Schritt zu dem Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) gegeben werden.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem haftvermittelnde Silane nach dem ersten Schritt auf das Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) oder das anorganische oder organische Glas (A)

oder sowohl auf das Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) und das anorganische oder organische Glas (A) aufgebracht werden.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, bei dem die Umsetzung im ersten Schritt in einem Extruder erfolgt und das gebildete Polysiloxan-Harnstoff-Copolymer (B) anschließend direkt als Folie extrudiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B17/10 C08G18/08 C08G18/61 C08G77/54 C08G77/388
C08G77/452 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G B32B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 405 494 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 2 January 1991 (1991-01-02) page 5, lines 26-47 claims 1-12; examples 1-3,8	1-3,5
A	EP 0 078 958 A (BAYER AG) 18 May 1983 (1983-05-18) page 2, lines 26-30 page 13, lines 1-10; example 1 page 16, line 8 - page 17, line 5; example 3	1,5,8
A	WO 99/65966 A (GEORGE KAREN ; SCHLEGEL UK LTD (GB); JOHNSON JOHN CHRISTOPHER (GB); TR) 23 December 1999 (1999-12-23) page 7, lines 25-30	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2004

Date of mailing of the international search report

26/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003451

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23 December 1987 (1987-12-23) page 10, lines 35-48 claims 1-13 -----	1-3,5
A	EP 0 507 727 A (CIBA GEIGY AG) 7 October 1992 (1992-10-07) claims 1-3,7-13 -----	1
A	US 4 506 058 A (ASHBY BRUCE A ET AL) 19 March 1985 (1985-03-19) column 9, lines 1-40; claims 1-25 -----	1
A	US 4 735 979 A (BEERS M DALE ET AL) 5 April 1988 (1988-04-05) claims 1-4 -----	1,4,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003451

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0405494	A	02-01-1991	US 4999412 A CA 2020024 A1 EP 0405494 A2 JP 3050227 A	12-03-1991 29-12-1990 02-01-1991 04-03-1991
EP 0078958	A	18-05-1983	DE 3143994 A1 DE 3274986 D1 EP 0078958 A1 JP 1672942 C JP 3040731 B JP 58084818 A	11-05-1983 12-02-1987 18-05-1983 12-06-1992 19-06-1991 21-05-1983
WO 9965966	A	23-12-1999	GB 2338239 A AU 4283199 A WO 9965966 A1	15-12-1999 05-01-2000 23-12-1999
EP 0250248	A	23-12-1987	AU 591989 B2 AU 7447487 A BR 8703101 A CA 1339226 C DE 3752135 D1 DE 3752135 T2 EP 0250248 A2 EP 0737700 A2 ES 2110391 T3 HK 1011036 A1 JP 2901236 B2 JP 10310628 A JP 3075470 B2 JP 10279915 A JP 2799381 B2 JP 8231726 A JP 3024678 B2 JP 10060386 A JP 2784761 B2 JP 63003029 A KR 9609692 B1 KR 9609691 B1 TR 24305 A US 5512650 A US 5461134 A US 5214119 A US 5290615 A ZA 8704414 A	21-12-1989 24-12-1987 08-03-1988 05-08-1997 11-12-1997 16-04-1998 23-12-1987 16-10-1996 16-02-1998 22-09-2000 07-06-1999 24-11-1998 14-08-2000 20-10-1998 17-09-1998 10-09-1996 21-03-2000 03-03-1998 06-08-1998 08-01-1988 23-07-1996 23-07-1996 01-08-1991 30-04-1996 24-10-1995 25-05-1993 01-03-1994 22-02-1989
EP 0507727	A	07-10-1992	US 5266715 A AU 658392 B2 AU 1139392 A BR 9200744 A CA 2062312 A1 DE 69216893 D1 DE 69216893 T2 EP 0507727 A2 ES 2099239 T3 JP 5125084 A KR 199343 B1 MX 9200911 A1 US 5372889 A	30-11-1993 13-04-1995 10-09-1992 10-11-1992 07-09-1992 06-03-1997 25-09-1997 07-10-1992 16-05-1997 21-05-1993 15-06-1999 01-09-1992 13-12-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003451

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0507727	A		US 5426204 A	20-06-1995
US 4506058	A	19-03-1985	CA 1271968 A1	24-07-1990
			JP 1706712 C	27-10-1992
			JP 3074703 B	27-11-1991
			JP 60238364 A	27-11-1985
US 4735979	A	05-04-1988	EP 0216868 A1	08-04-1987
			JP 7053741 B	07-06-1995
			JP 63500178 T	21-01-1988
			WO 8605798 A1	09-10-1986
			US 4847396 A	11-07-1989

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003451

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B32B17/10 C08G18/08 C08G18/61 C08G77/54 C08G77/388
C08G77/452 C08J5/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B32B C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 405 494 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 2. Januar 1991 (1991-01-02) Seite 5, Zeilen 26-47 Ansprüche 1-12; Beispiele 1-3,8	1-3,5
A	EP 0 078 958 A (BAYER AG) 18. Mai 1983 (1983-05-18) Seite 2, Zeilen 26-30 Seite 13, Zeilen 1-10; Beispiel 1 Seite 16, Zeile 8 - Seite 17, Zeile 5; Beispiel 3	1,5,8
A	WO 99/65966 A (GEORGE KAREN ; SCHLEGEL UK LTD (GB); JOHNSON JOHN CHRISTOPHER (GB); TR) 23. Dezember 1999 (1999-12-23) Seite 7, Zeilen 25-30	1
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Lindner, T

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003451

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23. Dezember 1987 (1987-12-23) Seite 10, Zeilen 35-48 Ansprüche 1-13 -----	1-3,5
A	EP 0 507 727 A (CIBA GEIGY AG) 7. Oktober 1992 (1992-10-07) Ansprüche 1-3,7-13 -----	1
A	US 4 506 058 A (ASHBY BRUCE A ET AL) 19. März 1985 (1985-03-19) Spalte 9, Zeilen 1-40; Ansprüche 1-25 -----	1
A	US 4 735 979 A (BEERS M DALE ET AL) 5. April 1988 (1988-04-05) Ansprüche 1-4 -----	1,4,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003451

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0405494	A	02-01-1991	US 4999412 A CA 2020024 A1 EP 0405494 A2 JP 3050227 A	12-03-1991 29-12-1990 02-01-1991 04-03-1991
EP 0078958	A	18-05-1983	DE 3143994 A1 DE 3274986 D1 EP 0078958 A1 JP 1672942 C JP 3040731 B JP 58084818 A	11-05-1983 12-02-1987 18-05-1983 12-06-1992 19-06-1991 21-05-1983
WO 9965966	A	23-12-1999	GB 2338239 A AU 4283199 A WO 9965966 A1	15-12-1999 05-01-2000 23-12-1999
EP 0250248	A	23-12-1987	AU 591989 B2 AU 7447487 A BR 8703101 A CA 1339226 C DE 3752135 D1 DE 3752135 T2 EP 0250248 A2 EP 0737700 A2 ES 2110391 T3 HK 1011036 A1 JP 2901236 B2 JP 10310628 A JP 3075470 B2 JP 10279915 A JP 2799381 B2 JP 8231726 A JP 3024678 B2 JP 10060386 A JP 2784761 B2 JP 63003029 A KR 9609692 B1 KR 9609691 B1 TR 24305 A US 5512650 A US 5461134 A US 5214119 A US 5290615 A ZA 8704414 A	21-12-1989 24-12-1987 08-03-1988 05-08-1997 11-12-1997 16-04-1998 23-12-1987 16-10-1996 16-02-1998 22-09-2000 07-06-1999 24-11-1998 14-08-2000 20-10-1998 17-09-1998 10-09-1996 21-03-2000 03-03-1998 06-08-1998 08-01-1988 23-07-1996 23-07-1996 01-08-1991 30-04-1996 24-10-1995 25-05-1993 01-03-1994 22-02-1989
EP 0507727	A	07-10-1992	US 5266715 A AU 658392 B2 AU 1139392 A BR 9200744 A CA 2062312 A1 DE 69216893 D1 DE 69216893 T2 EP 0507727 A2 ES 2099239 T3 JP 5125084 A KR 199343 B1 MX 9200911 A1 US 5372889 A	30-11-1993 13-04-1995 10-09-1992 10-11-1992 07-09-1992 06-03-1997 25-09-1997 07-10-1992 16-05-1997 21-05-1993 15-06-1999 01-09-1992 13-12-1994

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003451

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0507727 A		US 5426204 A	20-06-1995
US 4506058 A	19-03-1985	CA 1271968 A1	24-07-1990
		JP 1706712 C	27-10-1992
		JP 3074703 B	27-11-1991
		JP 60238364 A	27-11-1985
US 4735979 A	05-04-1988	EP 0216868 A1	08-04-1987
		JP 7053741 B	07-06-1995
		JP 63500178 T	21-01-1988
		WO 8605798 A1	09-10-1986
		US 4847396 A	11-07-1989